

УДК 541.64:547.1'128

СИНТЕЗ МЕЗОМОРФНЫХ ПОЛИДИАРИЛСИЛОКСАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОСИЛОКСАНОВЫЕ ЗВЕНЬЯ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

© 1993 г. Л. М. Тартаковская, Ю. В. Исаев, С. В. Божко

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28*

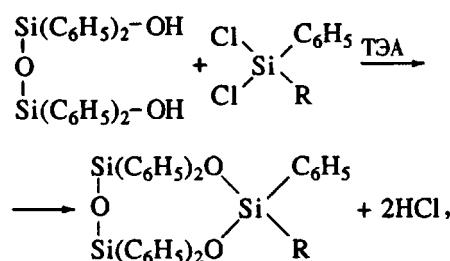
Поступила в редакцию 26.07.92 г.

Синтезированы полидифенилсилоксаны, в которых часть фенильных групп содержит различные заместители в *пара*-положении или замещена на *н*-гексильную группу. Обнаружено, что гибкий алкильный заместитель в полидиарилсилоксановой цепи приводит к резкому изменению физико-химических свойств полимера. Все синтезированные полимеры проявляют свойства, характерные для мезоморфных полиорганосилоксанов.

Основным недостатком полидиорганосилоксанных полимеров являются невысокие прочностные характеристики. Обычно увеличение прочности достигается за счет создания химической или физической сетки, введения наполнителей, т.е. за счет увеличения межмолекулярного взаимодействия. В настоящей работе мы предлагаем "обратное" решение этой задачи, а именно: путем ослабления сильных межмолекулярных взаимодействий в полимере попытаться получить оптимальное соотношение между жесткостью и эластичностью. Среди линейных полидиорганосилоксанов полидифенилсилоксан (ПДФС) образует наиболее прочную физическую сетку (т. пл. 250 - 280°C, высокая степень кристалличности [1, 2]). Очевидно, высокие значения энергии когезии фенильных групп в сочетании с кооперативным характером их проявления в высокомолекулярном соединении приводят к большой жесткости этого полимера. Понижению жесткости и увеличению эластичности должно способствовать ослабление межмолекулярного взаимодействия или появление свободного вращения вокруг связи Si-C и соответственно увеличение сегментальной подвижности.

Для реализации подобных эффектов мы получили ПДФС, в которых часть фенильных групп имела различные заместители в *пара*-положении, и ПДФС, в котором часть фенильных групп замещена на *н*-гексильную группу.

Для синтеза указанных полимеров были получены циклотрисилоксаны со смешанными звеньями по методике, описанной ранее [3], в соответствии со схемой



где

$\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{n}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3; -\text{C}_6\text{H}_4-\text{n}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2;$
 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{n}-\text{OC}_2\text{H}_5; -\text{n}-\text{C}_6\text{H}_{13}.$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистку циклов проводили методом колончной хроматографии на силикагеле, используя в качестве элюента смесь растворителей хлороформ : гексан в соотношении 5 : 1. Строение и чистоту полученных соединений подтверждали методами ИК- и ЯМР-спектроскопии и ГЖХ. Выход циклов составлял 60 - 80%. Полимеризацией циклов были получены соответствующие полидиорганосилоксаны. В качестве катализаторов использовали $(\text{CH}_3)_3\text{SiOK}$, графиткалий (C_{24}K); α,ω -дикалийоксиполи(фенил) (*m*-толил)силоксан в растворе в толуоле (0.3 н.). Концентрация катализатора не превышала 0.005% в пересчете на К. Полимеризацию проводили в атмосфере очищенного аргона в растворе тщательно осущененного толуола или в массе. Катализатор дезактивировали добавлением уксусной кислоты. Полимеры выделяли высаждением толуольного раствора в этанол. Отсутствие мономера в полимере устанавливали методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД, колонка 1 × 0.002 м, твердая фаза – инертон AW-HMD, жидккая фаза – SE-30 (5%), температура термостата 300°C, скорость газа 2700 мл/ч.

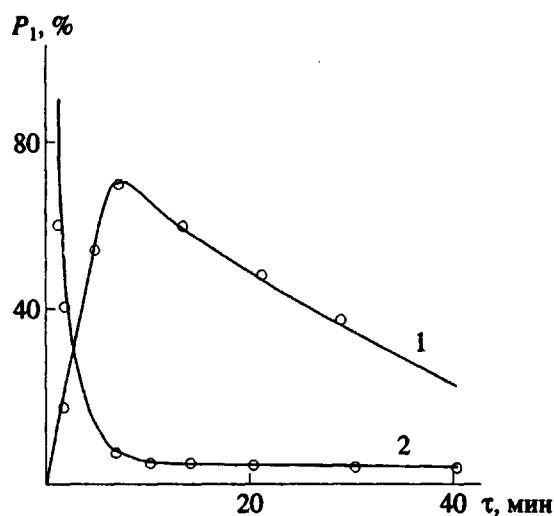


Рис. 1. Выход полимера (1) и изменение содержания 2,2,4,4,6-пентафенил-6-*n*-этоксициклогексилотрисилоксана (2) при полимеризации в присутствии α,ω -дикалийоксиполи(фенил-*m*-толил)силоксана при 143°C.

ДСК анализ осуществляли на приборе "Perkin-Elmer"; скорость нагревания 20 град/мин. Термооптический анализ проводили на микроскопе МИН-8 с обогревательным столиком в интервале температур 20 - 300°C. Дифрактограммы снимали на дифрактометре ДРОН-3, CuK_α монокроматор — изогнутый кристалл кварца. Образцы готовили в виде пленок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Равновесие цикл-полимер при полимеризации арилциклотрисилоксанов определяется соотношением кинетического и термодинамического факторов. Как видно из рис. 1, после исчерпания исходного мономера в реакционной смеси происходит быстрое уменьшение содержания полимера. Определяющую роль в получении полимеров с высокой молекулярной массой (высокой вязкостью) играла степень осушки мономеров и растворителя. В табл. 1 приведены структуры исходных циклов, обозначения и характеристики полимеров.

Все синтезированные полимеры растворимы в хлороформе, CCl_4 , бензоле, толуоле. Полимеры I - III, содержащие замещенные фенильные группы, представляют собой белые порошки и образуют из раствора прозрачные в тонком слое или слегка мутные пленки. Для этих полимеров вне зависимости от скорости деформирования наблюдается хрупкое разрушение при $\sim 1 \text{ MPa}$ при комнатной температуре. Полимеры, содержащие *n*-гексильные группы (IV), образуют из раствора мягкую мутную пленку, способную к многократной вытяжке. Разрушение образца полимера ($2 \times 10 \times 0.06 \text{ mm}$) при нагрузке 0.1 МПа при скорости деформирования 28 мм/мин при комнатной температуре наступает после более чем 10-кратного увеличения первоначальной длины¹.

Структура полимеров I - III может различаться степенью упорядоченности в зависимости от способа их выделения. При переосаждении чаще всего формируется кристаллическая структура. Дифракционная картина кристаллических образцов характеризуется наличием двух групп рефлексов в области углов $2\theta = 7^\circ - 10^\circ$ и $17^\circ - 23^\circ$, которые отсутствуют в пленочных образцах. В качестве примера на рис. 2 приведена дифрактограмма полимера III после переосаждения. Для пленочных образцов всех синтезированных полимеров, как и для ряда других полиорганосилоксанов, которые после плавления переходят в мезоморфное состояние, в области $2\theta = 7^\circ - 10^\circ$ наблюдается интенсивный рефлекс. Как видно из рис. 2, положение максимума данного рефлекса мало меняется, а ширина и интенсивность зависят от природы гетеросилоксанового звена. Это, очевидно, отражает различную степень упорядоченности.

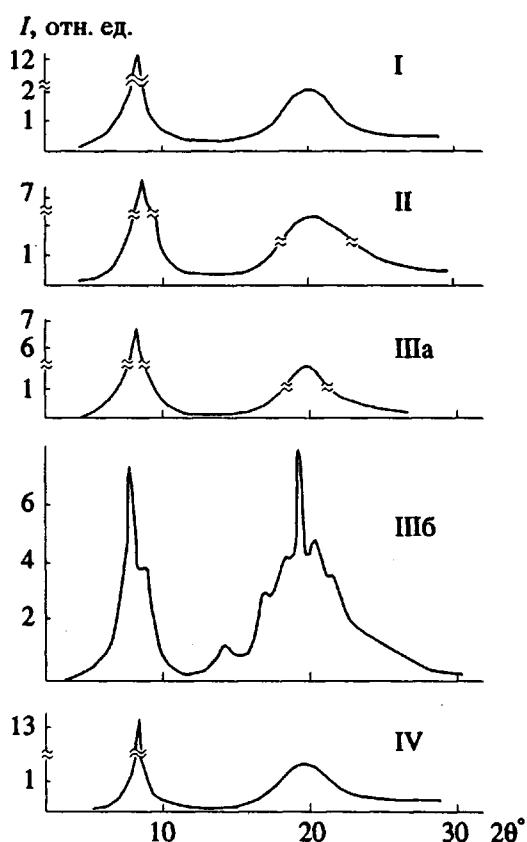


Рис. 2. Дифрактограммы полимеров I - IV. IIIа — пленочный образец, IIIб — переосажденный. Номера кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 1.

¹ Прочность на разрыв исследовали на приборе типа "Улитка".

Таблица 1. Некоторые свойства полидиарилсилоксанов

Полимер	Значение R в формуле исходного циклотрисилоксана	Удельная вязкость (1%-ный раствор в толуоле, 25°C)	T _c , °C	d ₁ , Å	1/2Δ°
I	-C ₆ H ₄ -n-Si(CH ₃) ₃	0.6	42.8	10.3	0.3
II	-C ₆ H ₄ -n-CH ₂ CH=CH ₂	0.8	36.5	10.0	1.7
III	-C ₆ H ₄ -n-OC ₂ H ₅	0.9	22.5	10.3	1.55
IV	-n-C ₆ H ₁₃	0.8	-7	10.3	0.25

ния в упаковке макромолекул при очень близких межплоскостных расстояниях.

ДСК пленочных образцов полимеров I - III помимо T_c обнаруживает две группы эндотермических переходов в интервале температур 30 - 60°C (ΔH = 1.8 - 8.2 Дж/г) и 160 - 270°C (ΔH = 5.2 - 33.9 Дж/г). Эндотермические переходы у полимера IV отсутствуют (рис. 3).

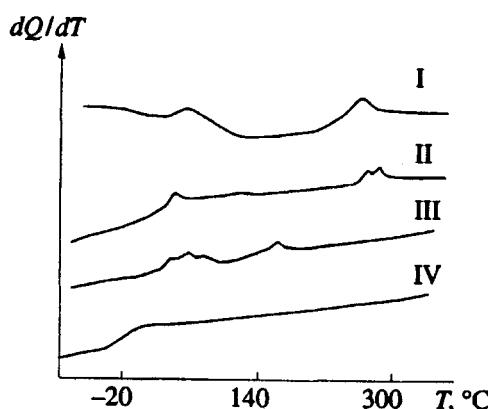


Рис. 3. ДСК-термограммы полидиарилсилоксанов. Номера кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 1.

Текстура ориентированных пленочных образцов всех синтезированных полимеров, наблюдаемая в оптическом микроскопе в поляризованном свете при скрещенных николях, представляет собой размытую радужную картину ленточного типа, сохраняющуюся выше температуры второй группы эндотермических переходов. Это позволяет отнести указанные переходы к пе-

реходам из одного упорядоченного состояния в другое (в частности, к переходу кристалл - мезофаза).

Таким образом, сопоставление полученных данных с имеющимися в литературе [4, 5] для мезоморфных полироганосилоксанов позволяет предполагать, что синтезированные полимеры также можно отнести к термотропным мезоморфным полимерам.

Авторы выражают благодарность Н.П. Бессоновой за помощь в работе и В.С. Папкову за ценные замечания при обсуждении результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бузин М.И., Квачев Ю.П., Свистунов В.С., Папков В.С. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 1. С. 66.
- Ibemesi J., Gvozdic N., Keumin M., Lynch J., Meier D.J. // Polym. Prepr. 1985. V. 26. P. 18.
- Южелевский Ю.А., Курлова Т.В., Каган Е.Г., Суворова М.В. // Журн. общ. химии. 1972. Т. 42. № 9. С. 2006.
- Василенко Н.Г., Тартаковская Л.М., Лаврушин Б.Д., Жданов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 10. С. 2026.
- Бузин М.И., Василенко Н.Г., Тартаковская Л.М., Жуков В.П., Дубовик И.И., Цванкин Д.Я., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2340.

Synthesis of Mesomorphic Poly(diarylsiloxanes) Containing Various Heterosiloxane Units

L. M. Tartakovskaya, Yu. V. Isaev, and S. V. Bozhko

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
Ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract – The poly(diphenylsiloxanes) whose phenyl groups were partially substituted for n-hexyl moieties or contained various substituents in para-position were prepared. The flexible alkyl substituents in poly(diphenylsiloxane) chain were shown to change sharply the physicochemical parameters of the polymer. The properties of all the polymers prepared were characteristic of mesomorphic polyorganosiloxanes.